

研究ノート

液相還元法による銀分散液の調製

村井崇章*¹、吉元昭二*¹

Preparation of the Silver Dispersions by the Chemical Reduction Method in the Liquid-Phase

Takaaki MURAI*¹ and Shoji YOSHIMOTO*¹Industrial Technology Division, AITEC*¹

溶液中での分散性の高い金属微粒子を調製する条件について検討した。その結果、銀イオンを含む水溶液中で還元反応を行い、生じた銀微粒子を有機物で被覆することで金属銀の分散溶液の調製を行うことができた。被覆させる有機物としていくつかの高分子材料を検討したところ、ポリビニルピロリドンで調製した溶液が、最も良好な分散性を示した。紫外可視吸収スペクトルを測定した結果から、この分散溶液中には十数 nm 程度の大きさの粒子ができていと推定された。また、この分散溶液を加熱処理し、粒子を被覆する有機物を除くことで導電性を発現させることができた。

1. はじめに

導電性インクを用いたパターン作製技術は簡便にプラスチック、紙などフレキシブルな基材に導電性パターンを作製可能である。この作製技術は、パターン設計から試作までの時間を大幅に短縮でき、多品種少量生産向きの中小企業などに利用しやすい技術であるため、非常に注目を集めている技術である。この技術には導電性を有するインクの開発が求められており、現在特に金属微粒子を分散させたインクが盛んに研究されている¹⁾。

本研究では、導電性のパターン作製を目指す前段階として、溶液中での分散性の高い金属微粒子を調製する方法について検討を行った。また、導電性の有無についても検討を行った。

2. 実験方法

本研究では、金属イオンを含む溶液を、還元剤と金属微粒子を被覆するための有機物を用いて金属微粒子を分散させた溶液を作製した。具体的には、銅イオンを含む金属塩としては、塩化銅(CuCl₂)、硝酸銅(Cu(NO₃)₂・3H₂O)を、銀イオンを含む金属塩として、硝酸銀(AgNO₃)を用いた。金属微粒子を被覆するための有機物としてポリビニルピロリドン(PVP)、ドデシルアミン、ポリアクリル酸ナトリウム、アスコルビン酸を用いた。また、還元剤として、エチレングリコール、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、フェニルヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、アスコルビン酸、3-アミノ-1-プロパノールを用いて分散溶液の作製を試みた。

この金属の分散溶液をアルミナ基板にピペットを用い1ml 滴下し、ホットプレート上で加熱し溶媒を除いた後、粒子を被覆している有機分子を除去するため電気炉にて400℃で1時間加熱処理を行い、デジタルマルチメータを用い導電性の発現の有無について確認を行った。

また、この金属の分散溶液をエタノール溶液中に溶かした状態で紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。

3. 実験結果及び考察

本実験で使用した金属塩、還元剤、金属微粒子を被覆するための有機物の組み合わせ及び得られた結果を表1に示す。

銅イオンを含む金属塩を用いた系は、今回検討した2種類の組み合わせ(No.1, No.2)のみで、いずれも沈殿が生じ、良好な分散溶液を作製することはできなかった。この理由としては、銅が酸化されやすい性質をもつことから溶媒中の酸素と結合して酸化銅を形成したことが原因とも考えられる。しかし、金属銅を被覆するための有機物、還元剤の選択が適していなかった可能性もあり、今回の実験では検討した金属塩、還元剤、金属銅を被覆するための有機物の組み合わせが少ないこともあるため明確な理由には至っていない。

また、銀イオンを含む金属塩を用いた系は、金属塩として硝酸銀(AgNO₃)を用い、金属銀を被覆するための有機物としてポリビニルピロリドン(PVP)などの高分子材料、さらにはドデシルアミン(dodecylamine)などの界面活性剤を用いて検討を行った。その結果、AgNO₃-PVPの系

*1 工業技術部 材料技術室

表 1 金属微粒子分散液の作製法

No.	金属塩	分散剤	還元剤	分散状態
No.1	CuCl ₂	ドデシルアミン	水素化ホウ素ナトリウム	×(沈殿)
No.2	Cu(NO ₃) ₂ ・3H ₂ O	ポリアクリル酸ナトリウム	ヒドラジン	×(沈殿)
No.3	AgNO ₃	ドデシルアミン	水素化ホウ素ナトリウム	×(沈殿)
No.4	AgNO ₃	ドデシルアミン	フェニルヒドラジン	×(沈殿)
No.5	AgNO ₃	アスコルビン酸	アスコルビン酸	×(沈殿)
No.6	AgNO ₃	ゼラチン	3-アミノ-1-プロパノール	×(沈殿)
No.7 ^{*1}	AgNO ₃	PVP	エチレングリコール	○
No.8 ^{*2}	AgNO ₃	PVP	エチレングリコール	○
No.9	AgNO ₃	PVP	ホルムアルデヒド	○

*1 : 反応条件 120℃ 12時間 *2 : 反応条件 185℃ 2時間

においては沈殿が生じない良好な分散溶液を作製することができた。今回検討した系においては、還元剤が異なることから分散性の良好な溶液を作製するための条件を明確にすることはできていないが、これらの反応系では還元剤が異なるにも関わらず分散性の良好な溶液を作製できていることから、還元剤の影響は少ないと考えられる。しかし、金属銀を被覆するための有機物として界面活性剤を利用した系では、いずれも分散性が悪く、沈殿が生じたことから、この有機物の選択は重要であり、今回の反応系においては、高分子材料を金属銀を被覆するための有機物として使用する反応系が分散性の良好な溶液を作製するための必要条件ではないかと考えられる。

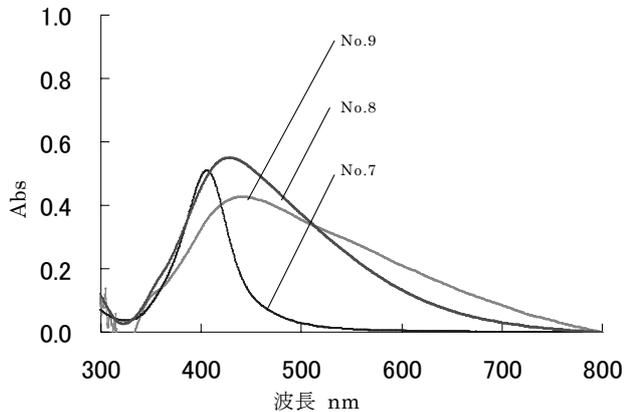


図 1 紫外可視吸収スペクトル

図 1 は、銀粒子の分散状態が良好であった溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果である。

今回作製した分散溶液の紫外可視吸収スペクトルの吸収極大波長は、図 1 よりおよそ 400~450nm の間であった。これらの結果と吸収極大波長と粒子径の関係を記述した報告²⁾を参考に、今回合成した金属微粒子の粒子径を推定すると表 2 のようになる。表 2 から今回良好な分散性を示した溶液はおよそ 5~15nm の金属粒子から構成されて

いることが推測される。また、これらの分散溶液 (No.7, No.8, No.9) をアルミナ基板上に塗布し、加熱処理後の導電性の有無をデジタルマルチメータを用い簡易的に調べたところ、いずれの基板からも導電性の発現を確認することができた。基板上に塗布した銀粒子は粒子を被覆するための有機物として用いた高分子によって被覆されているため、導電性の発現にはこの分散剤の除去が不可欠である。

表 2 銀微粒子の粒径と吸収極大

No.	分散剤	吸収極大 (UV-Vis)	粒径
No.7	PVP	405 nm	5nm程度
No.8	PVP	429 nm	10nm程度
No.9	PVP	437 nm	15nm程度

今回作製に要した分散剤を用いた場合では、400℃の加熱処理を行うことで導電性を発現させることができた。具体的な電気抵抗の値は、今後厳密な測定法により測定する予定である。

4. 結び

溶液中での分散性の高い金属微粒子を調製する条件について検討した。その結果、硝酸銀水溶液をエチレングリコールなどの還元剤を用いて還元し、生じた銀微粒子を PVP などの高分子材料で被覆することで、金属銀の分散溶液を作製することができた。この溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、金属微粒子の粒子径はおよそ十数 nm 程度であると推測された。また、この銀微粒子分散液をアルミナ基板上に塗布し被覆高分子を除去するために高温で処理したところ、400℃以上処理することで導電性を発現させることができた。

ただ、400℃に満たない温度で加熱処理した場合は、導電性が確認できない試料もあり、加熱処理条件と電気抵抗の関連性については、今後電気抵抗の厳密な測定法により測定し明らかにしていく予定である。

文献

- 1) 岡田裕之, 中茂樹: 電子材料, 6, 86 (2009)
- 2) A.Slistan-Grijalva, R.Herrera-Urbinab, J.F.Rivas-Silvac, M.Ávalos-Borjad, F. Castellón-Barrazad and A.Posada-Amarillas: Mater. Res. Bull. 43, 90 (2008)